



TITLE:

固体中のイオンの動きを中性子で見る

AUTHOR(S):

高井, 茂臣; 亢, 健; 宋, 方舟; 陳, 恒; 山本, 隆之; 太田, 紘一; 田窪, 幸輝

CITATION:

高井, 茂臣 ...[et al]. 固体中のイオンの動きを中性子で見る. 京都大学アカデミックデイ2019: 研究者と立ち話 (ポスター/展示) 2019: 22.

ISSUE DATE:

2019-09-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/244422>

RIGHT:

物質中の中性子減衰係数は、原子番号ばかりでなく同位体によっても大きく異なる。我々のグループでは ^6Li と ^7Li の中性子吸収係数の大きな差を利用して、リチウムイオン伝導体やリチウムイオン電池電極材料中の拡散係数を測定してきた。今回の報告では、これまで京大炉やJRR-3Mの定常中性子を用いて行った結果について述べ、現在、J-PARCで測定しているNASICON型リチウムイオン伝導体LATPの測定を紹介する。

NRG for Diffusion Measurements

中性子ラジオグラフィー

中性子の透過像から物質内部のマクロな構造を調べる手法。

中性子の減衰係数 $^6\text{Li} \gg ^7\text{Li}$
安定同位体

リチウムイオン伝導体の輸率測定
電解質中の電場の分布の測定
に使われてきた。

リチウムの同位体拡散測定へ

系元素のLiの分布測定法は限られる。
NMRとは異なり、同位体濃度プロファイルを観測。
SIMSに比べて、マクロな拡散を観測。

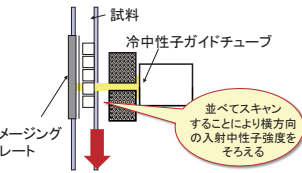
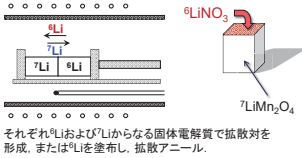
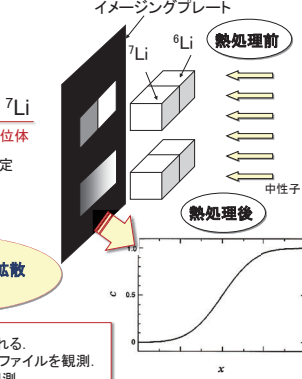
Experimental (using Reactors)

^6Li および ^7Li で構成されたサンプルで拡散対を作成し、拡散アニール

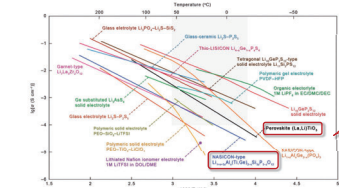
冷中性子孔前で試料を
一列に並べ、一定速度
でスキャン

同時に測定した標準
試料から校正曲線をつくり、透過強度から
同位体濃度に交換

同位体濃度プロファイル
から拡散係数を導出

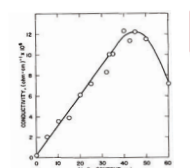


Diffusion of LATP Composite

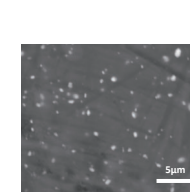


各種リチウムイオン伝導体のイオン伝導率。4)

絶縁体分散による空間電荷層を用いたリチウムイオン伝導率の向上 6)

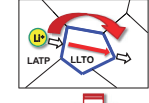


Al_2O_3 を分散したリチウムイオン伝導率の向上。5)

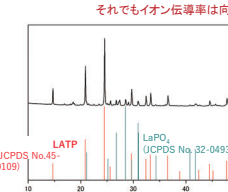


LATP-LLTOコンポジットのSEM写真(反射電子像)

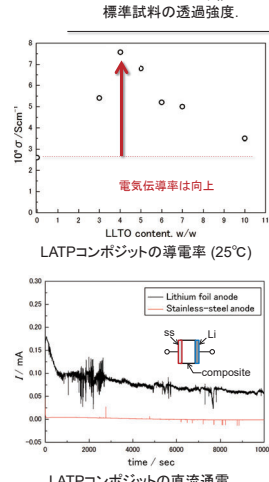
LATPにLLTOを分散し、絶縁体分散効果と粒内でのイオン伝導性の向上を狙う



共焼成したところ、実際にはLATPに LaPO_4 絶縁体粒子が分散

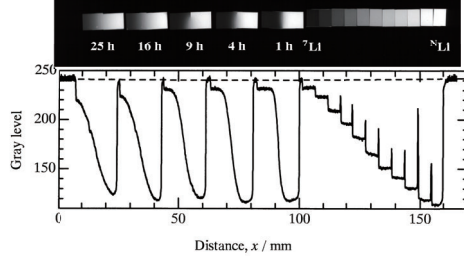


LATP-LLTOコンポジットのXRDパターン。

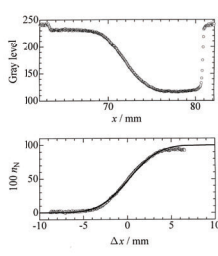


LATPコンポジットの直流通電

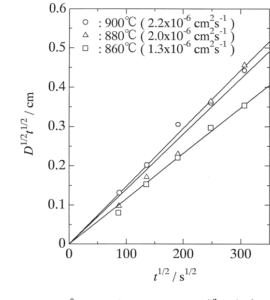
○ $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ リチウムイオン電池負極材料の拡散係数測定 1)



$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 拡散試料と標準試料のラジオグラフィー像および透過強度。拡散温度: 880°C, 拡散時間: 1, 4, 9, 16, 25時間。

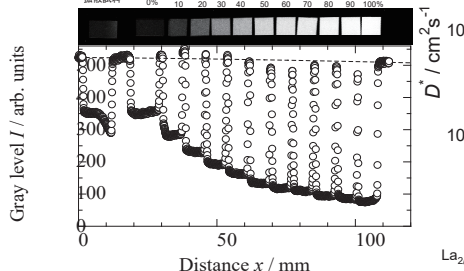
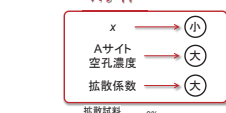
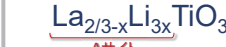


透過強度と同位体濃度プロファイル。880°C, 4時間。

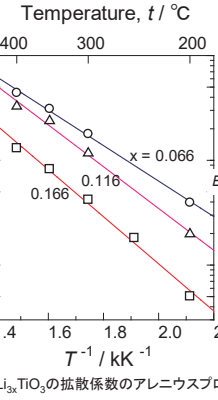


プロファイルフィッティングにより得られた $(Dt)^{1/2} - t^{1/2}$ プロット。

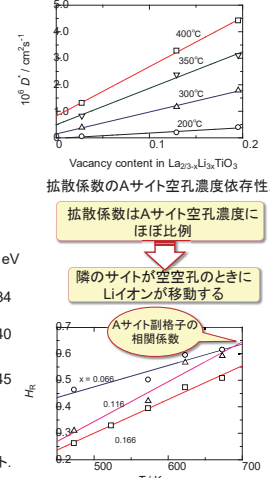
○ ペロブスカイト型リチウムイオン伝導体の拡散と欠陥構造 2)



$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 拡散試料と標準試料のラジオグラフィー像。

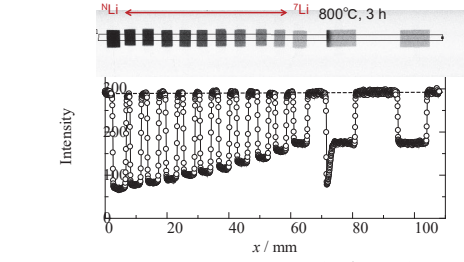


$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ の拡散係数のアレニウスプロット。

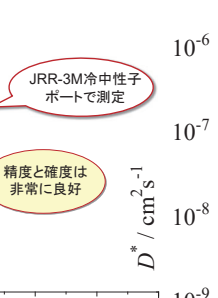


拡散係数のAサイト空孔濃度依存性。拡散係数はAサイト空孔濃度にほぼ比例。隣のサイトが空孔のときにLiイオンが移動する。

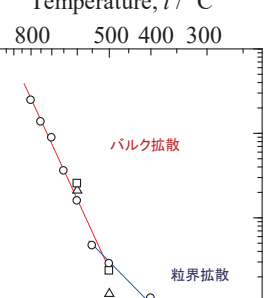
○ LiMn_2O_4 リチウムイオン電池正極材料の拡散係数測定 3)



LiMn_2O_4 拡散試料と標準試料のラジオグラフィー像。



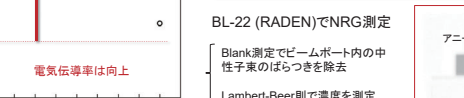
JRR-3M冷中性子ポートで測定。精度と精度は非常に良好。



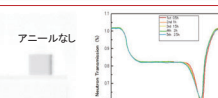
LiMn_2O_4 の拡散係数のアレニウスプロット。

○ J-PARCで行った拡散係数測定実験

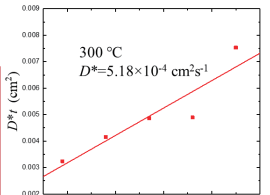
LATPとコンポジットの拡散係数を測定し、絶縁体分散の効果明らかにする。



BL-22 (RADEN)でNRG測定。Blank測定でビームポート内の中性子束のばらつきを除去。Lambert-Beer則で濃度を測定。



LATPコンポジットの(a)NR像と(b)中性子透過プロファイル。



LATPコンポジットの $Dt-t$ プロット。

References

- [1] S. Takai, M. Kamata, S. Fujino, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 123, 165-172 (1999).
- [2] S. Takai, T. Mandai, Y. Kawabata, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 176, 2227-2233 (2005).
- [3] S. Takai, K. Yoshioka, H. Ikura, M. Matsubayashi, T. Yao, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 256, 93-96 (2014).
- [4] Y. Zhao, Y. Ding, Y. Li, L. Peng, H.R. Byon, J.B. Goodenough, G. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 7968-7996 (2015).
- [5] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1289-1292 (1973).
- [6] H. Onishi, S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao, *Electrochem.*, 84, 967-970 (2016).

Thank you for your attention.

S. Takai <stakai@energy.kyoto-u.ac.jp>

